



**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q78208

Yoshiyuki TAKATA, et al.

Appln. No.: 10/694,719

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 4022

Examiner: Unknown

Filed: October 29, 2003

For: CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE RESIST COMPOSITION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**


Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

  
John T. Callahan  
Registration No. 32,607

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2002-315517

Date: January 12, 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Takata et al.  
10/694, 719  
Filed 10/22/03  
Q78208  
[07]

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年10月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-315517

[ST.10/C]:

[JP2002-315517]

出 願 人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154980

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004  
C23F 1/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 高田 佳幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 李 榮濬

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 落合 鋼志郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

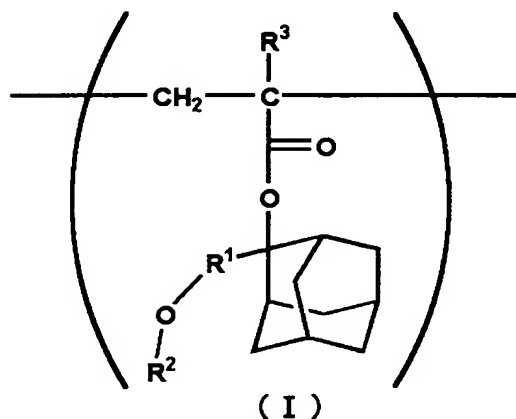
【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式 (I) で示される重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



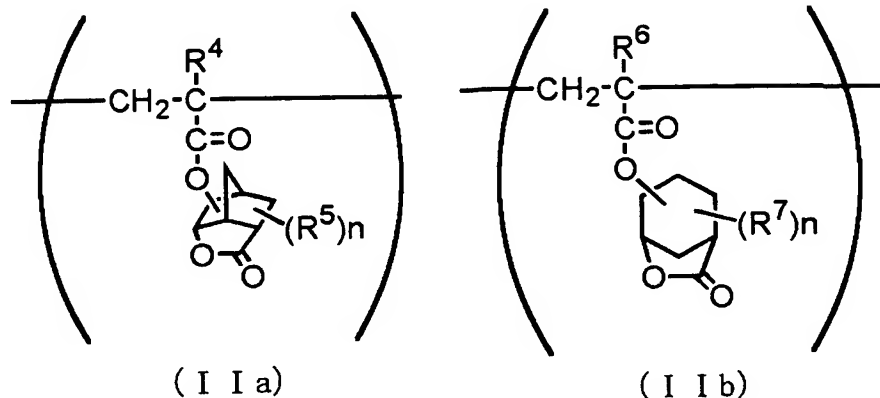
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数 1～4 の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表す。)

【請求項 2】

樹脂の全重合単位中の式 (I) で示される重合単位の含有率が、10～80%である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

樹脂が、式 (I) で示される重合単位のほかに、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式 (II a) で示される重合単位及び (II b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の重合単位を含有する請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の組成物。



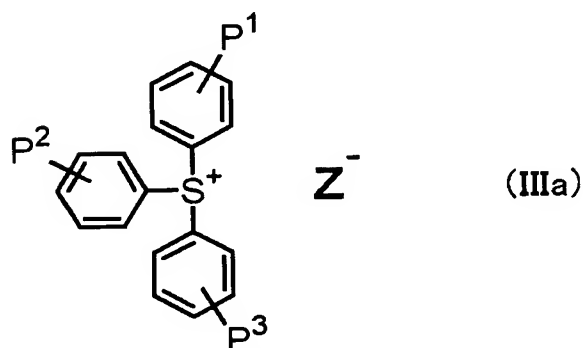
(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は、互いに独立に水素原子又はメチル基を表し、 $n$ は1～3の数を表す。 $R^5$ 又は $R^7$ が複数のとき、互いに同一でも異なってもよい。)

【請求項4】

樹脂が、さらに2-ノルボルネンから導かれる重合単位と脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位とを有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

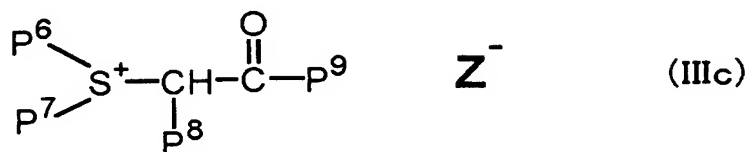
酸発生剤が下式 (III a)、(III b) 又は (III c) であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の組成物。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



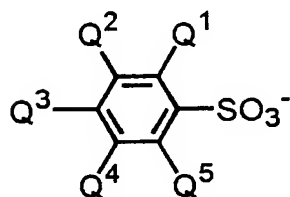
(式中、 $P^4$ 、 $P^5$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



(式中、 $\text{P}^6$ 、 $\text{P}^7$ は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、又は $\text{P}^6$ と $\text{P}^7$ とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-\text{CH}_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 $\text{P}^8$ が水素原子を表し、 $\text{P}^9$ が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は $\text{P}^8$ と $\text{P}^9$ とが結合して脂環式炭化水素基を表す。)

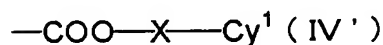
【請求項6】

酸発生剤中のアニオン部 $\text{Z}^-$ が下式(IV)であることを特徴とする請求項1～4に記載の組成物。



(IV)

(式中、 $\text{Q}^1$ 、 $\text{Q}^2$ 、 $\text{Q}^3$ 、 $\text{Q}^4$ 及び $\text{Q}^5$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していてもよいアルキル基、炭素数1～16個の分岐していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数6～12個のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式(IV')で示される基を表す。



式中、Xは、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでも良いアルキレン基を表し、 $\text{Cy}^1$ は、炭素数3～20個の脂環式炭化水素基を表す。)

【請求項7】

樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂を80～99.9重量%、酸発生剤

を 2 0 ~ 0 . 1 重量%の範囲で含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物

【請求項 8】

さらに、塩基性含窒素化合物をクエンチャーとして含有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

樹脂 1 0 0 重量部に対して、塩基性含窒素化合物を 0 . 0 0 1 ~ 1 重量部の範囲で含有する請求項 8 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (R a y l e i g h) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 4 3 6 n m の g 線、波長 3 6 5 n m の i 線、波長 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザー、波長 1 9 3 n m の A r F エキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 1 5 7 n m の F<sub>2</sub> エキシマレーザーが有望視され、その後は波長 1 3 n m 以下の軟 X 線 (E U V) が光源として提案されている。

【0 0 0 3】

エキシマレーザー等の、g 線、i 線より短い波長の光源は、照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩等の塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられている (例えば、特許文献 1 参照



）。

しかしながら、従来公知の化学増幅型レジスト組成物では、感度が低いため露光時間がかかるという問題があった。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開平 9 - 7 3 1 7 3 号公報（第 1 ～ 8 頁）

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適した、解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善された感度を与える化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

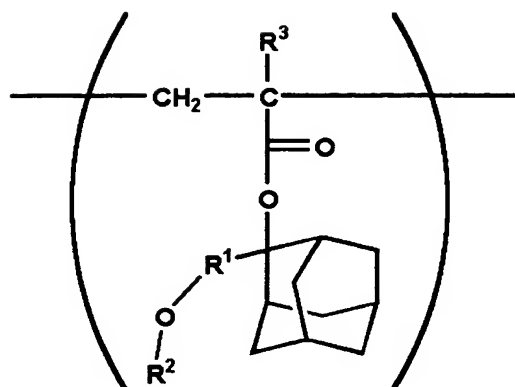
【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を加えた結果、特定の重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂と、酸発生剤とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物が、解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善された感度を与えることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、下式（I）で示される重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



(I)

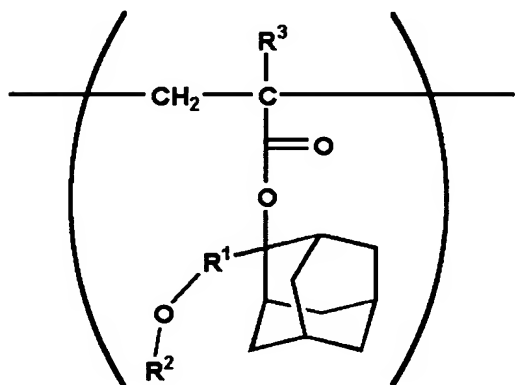
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表す。)

【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。

この樹脂は、式(I)で示される重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となるものであり、具体的には、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ水溶液に可溶性となるものである。



(I)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表す。)

【0009】

式(I)において $R^1$ 、 $R^2$ で示される炭素数1～4の分岐してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

## 【 0 0 1 0 】

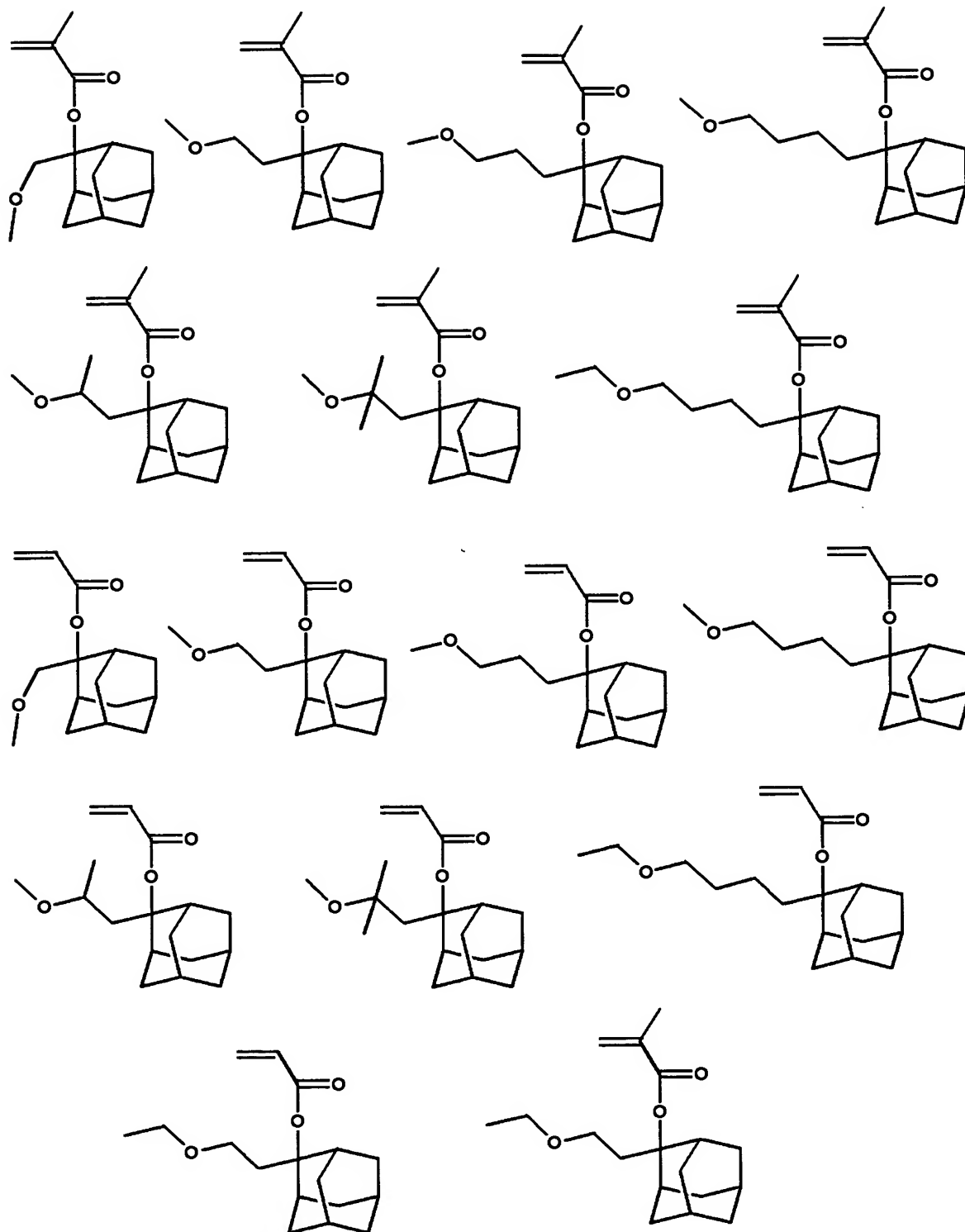
本発明に用いられる式 (I) で示される化合物は、例えば、以下のように合成することができる。まず、対応するハライドアルキルアルカン（ハライドとして、C l、B r、I）にリチウムもしくはマグネシウムを作用させ、アルキル化剤とし、2-アダマンタノンと作用させ、対応する2-（アルコキシアルキル）-2-アダマンタノールを合成する。その後、このアルコールを、トリエチルアミン等のアミン存在下に（メタ）アクリル酸ハライドを作用させて合成することができる。

## 【 0 0 1 1 】

例として、（メタ）アクリル酸-2-（4-メトキシブタニル）-2-アダマンタンの場合は、以下のように合成することができる。まず、1-ブロモ-4-メトキシブタンにリチウムを作用させ、4-メトキシブチルリチウムとし、2-アダマンタノンと作用させ、2-（4-メトキシブタニル）-2-アダマンタノールを合成する。その後、このアルコールを、1-メチルピペリジン存在下に（メタ）アクリル酸クロライドと作用させて合成することができる。

## 【 0 0 1 2 】

式 (I) で示される重合単位を導くモノマーとして、具体的には下式のようなモノマーが挙げられる。



【0013】

また、本発明において、必要に応じて従来から知られている酸に不安定な基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

従来から知られている酸に不安定な基としては、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

#### 【0014】

本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位の他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有し得る他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。

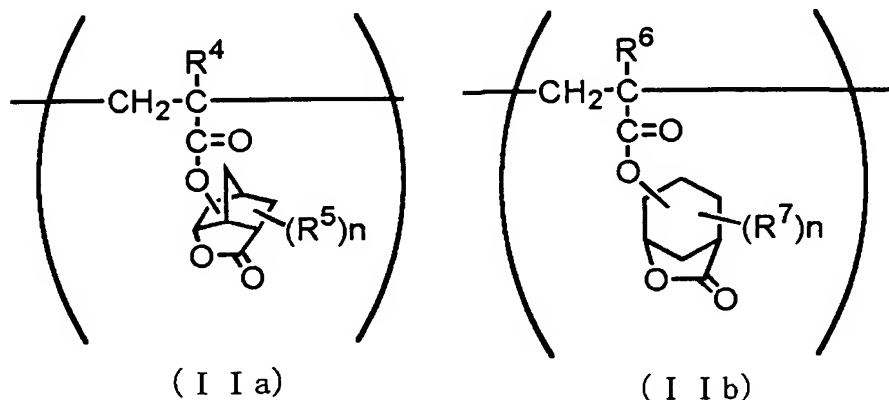
A r F露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、K r F露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

#### 【0015】

特に、本発明における樹脂において、式(I)で示される重合単位のほかに、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンから導かれる重合単位、下式(IIa)で示される重合

単位及び (I I b) で示される重合単位からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の重合単位を含有することは、レジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0016】



(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ は、互いに独立に水素原子又はメチル基を表し、 $n$ は 1～3 の数を表す。 $R^5$ 又は $R^7$ が複数のとき、互いに同一でも異なってもよい。)

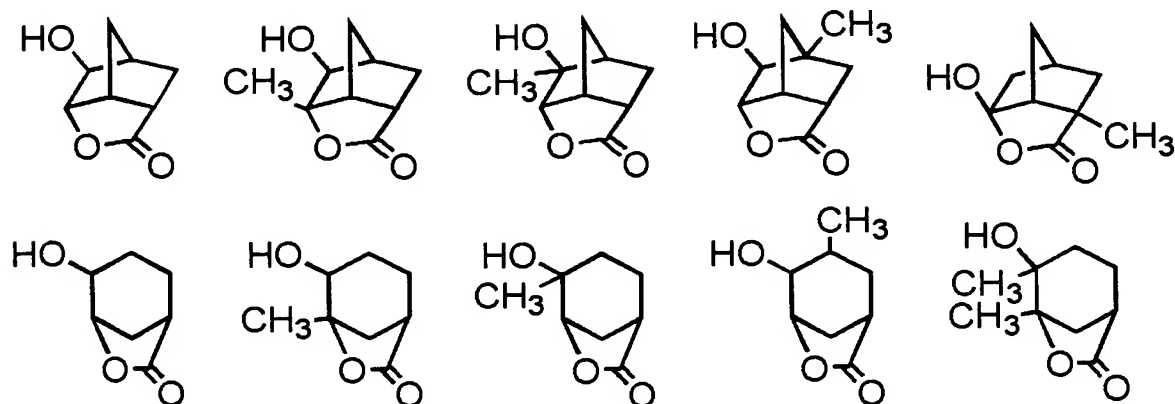
【0017】

(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。

また、(メタ)アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -もしくは $\beta$ -ブromo- $\gamma$ -ブチロラクトンにアクリル酸もしくはメタクリル酸を反応させるか、又はラクトン環がアルキルで置換されていてもよい $\alpha$ -もしくは $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライドもしくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。

式 (I I a)、(I I b) で示される重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開 2000-26446 号公報)。

## 【0018】



## 【0019】

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、 $\alpha$ -(メタ) アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 $\beta$ -(メタ) アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、式 (I I a)、(I I b) で示される重合単位は、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上するだけでなく、レジストの解像性の向上にも寄与する。

## 【0020】

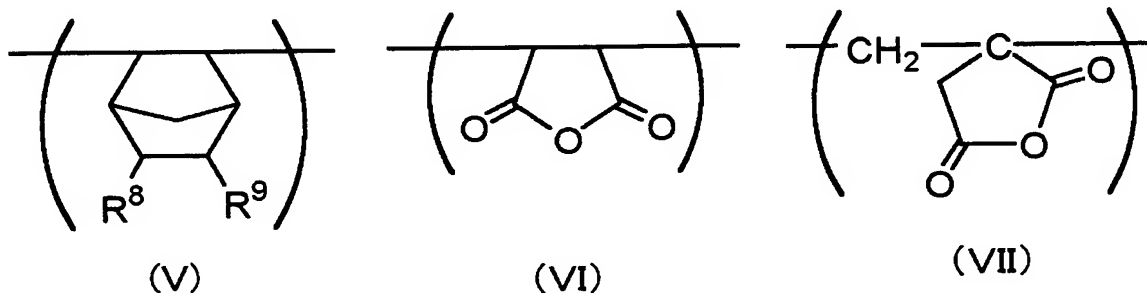
ここで、(メタ) アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンとしては、例えば、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -アクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -メタクリロイロキシ- $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

## 【0021】

また、2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水

マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(V)で表すことができる。また、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(VI)及び(VII)で表すことができる。

【0022】



【0023】

ここで、式(V)中の $R^8$ 及び $R^9$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~3のアルキル、炭素数1~3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノもしくは基 $-COOZ$  (Zはアルコール残基である)を表すか、又は $R^8$ と $R^9$ が結合して、 $-C(=O)OC(=O)-$ で示されるカルボン酸無水物残基を形成することもできる。

$R^8$ 及び/又は $R^9$ がアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピルなどが挙げられ、同じくヒドロキシアルキルである場合の具体例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。

$R^8$ 及び/又は $R^9$ が基 $-COOZ$ である場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度のアルキル、2-オキソオキソラン-3-又は-4-イルなどを挙げることができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。

そこで、 $R^8$ 及び/又は $R^9$ が $-COOZ$ で示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラ



ン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1, 1, 2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0024】

また式(V)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0025】

2-ノルボルネン、  
 2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸-*t*-ブチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、  
 5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、  
 5-ノルボルネン-2-メタノール、  
 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物など。

## 【0026】

本発明で用いる樹脂は、パターンング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、樹脂の全重合単位中の式（I）で示される重合単位を10～80%の範囲で含有することが好ましい。

そして、酸に不安定な基として式（I）の重合単位を用いる場合は、該重合単位が樹脂の全重合単位のうち15%以上となるようにすることが有利である。

また、式（I）で示される重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルから導かれる重合単位、（メタ）アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 $\alpha$ -（メタ）アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、 $\beta$ -（メタ）アクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンから導かれる重合単位、式（IIa）、（IIb）で示される重合単位、式（V）で示される重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物から導かれる重合単位である式（VI）で示される無水マレイン酸から導かれる重合単位、式（VII）で示される無水イタコン酸から導かれる重合単位などを存在させる場合は、それらの重合単位の合計が、樹脂の全重合単位のうち20～90%の範囲となるようにすることが好ましい。

## 【0027】

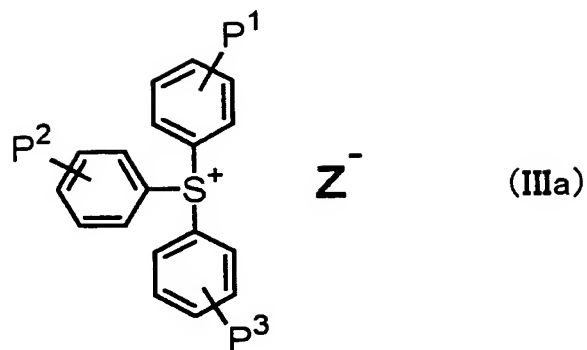
なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

## 【0028】

本発明のレジスト組成物を構成する酸発生剤としては、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生する。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で開裂する基を開裂させることになる。

## 【0029】

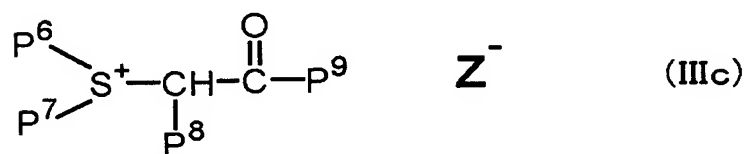
本発明における酸発生剤として、下式（IIIa）、（IIIb）又は（IIIc）が挙げられる。



(式中、 $P^1 \sim P^3$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



(式中、 $P^4$ 、 $P^5$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。)



(式中、 $P^6$ 、 $P^7$ は、互いに独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、又は $P^6$ と $P^7$ とが結合して炭素数3～7の脂環式炭化水素基を表す。該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも1個の $-CH_2-$ が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。 $P^8$ が水素原子を表し、 $P^9$ が炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基もしくは置換されていても良い芳香環基を表すか、又は $P^8$ と $P^9$ とが結合して脂環式炭化水素基を表す。)

#### 【0030】

式(IIIa)における $P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ が、アルキル基又はアルコキシ基である場合に、炭素数3以上のときは直鎖でも分岐していてもよい。

式(IIIb)における $P^4$ 及び $P^5$ が、アルキル基又はアルコキシ基である場合に、炭素数3以上のときは直鎖でも分岐していてもよい。

$P^1$ 、 $P^2$ 、 $P^3$ 、 $P^4$ 及び $P^5$ の具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペン

チル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

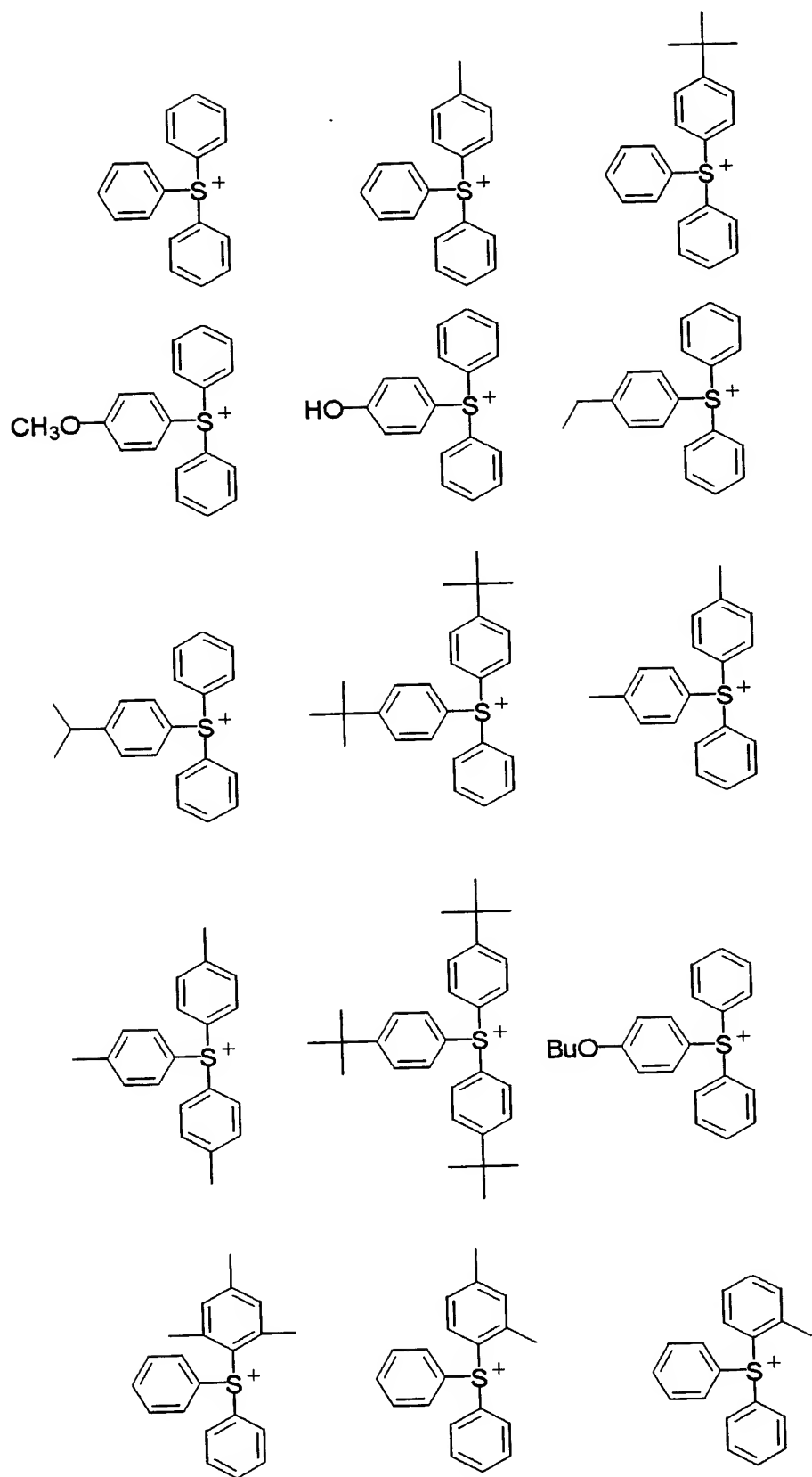
【 0 0 3 1 】

また、式 ( I I I c ) において、 $P^6$  と  $P^7$  とが結合して炭素数 3 ～ 7 の脂環式炭化水素基を表す場合に、該脂環式炭化水素基は、カルボニル基を有していてもよく、また該脂環式炭化水素基の少なくとも 1 個の  $-CH_2-$  が酸素原子もしくは硫黄原子に置換されていてもよい。

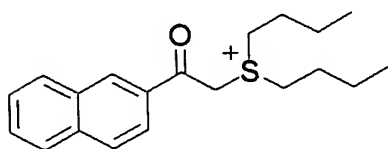
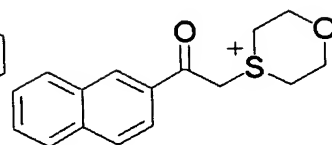
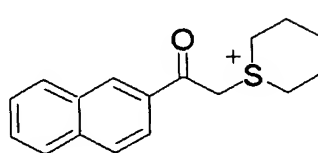
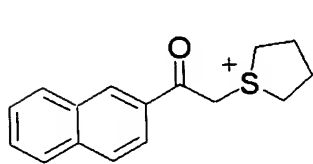
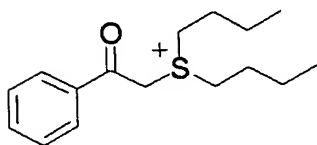
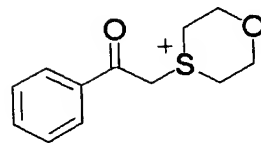
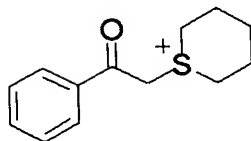
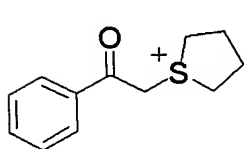
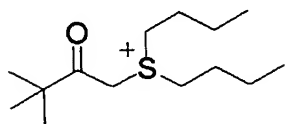
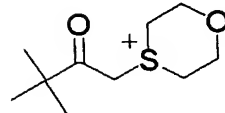
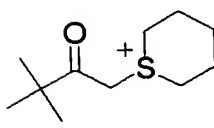
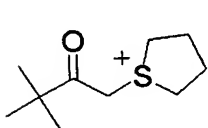
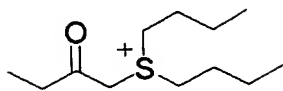
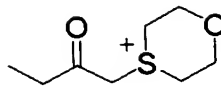
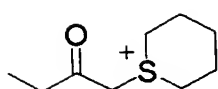
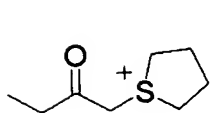
$P^6$ 、 $P^7$ 、 $P^8$ 、 $P^9$  がアルキル基の場合には、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、またシクロアルキル基の場合には具体的にはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

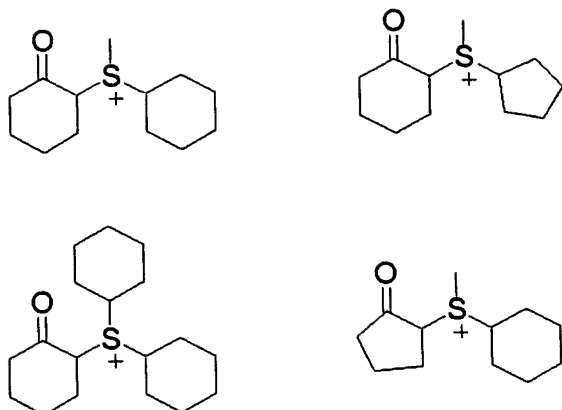
また、式 ( I I I a )、( I I I b )、( I I I c ) で示される対イオンの具体的な例としては、次のようなイオンを挙げることができる。



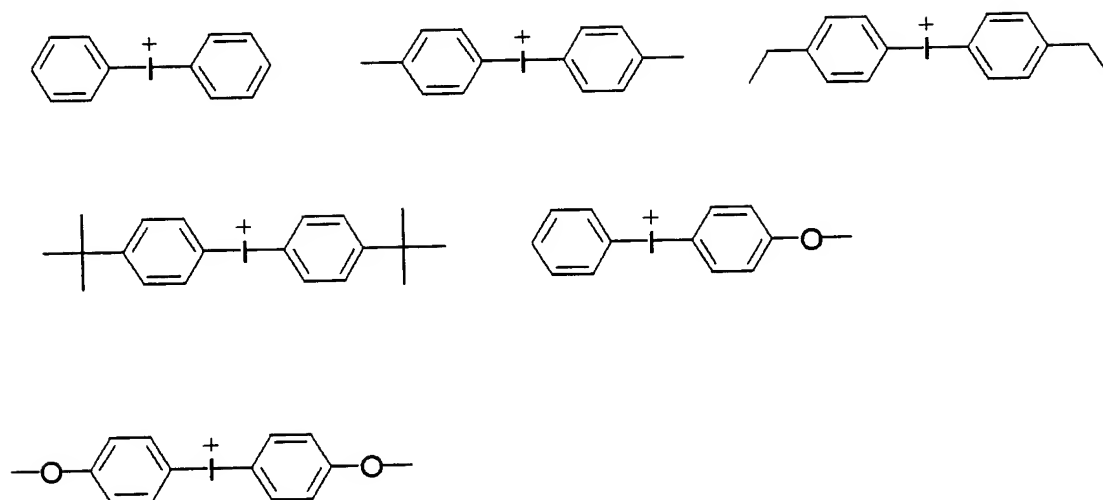
【0033】



【0034】

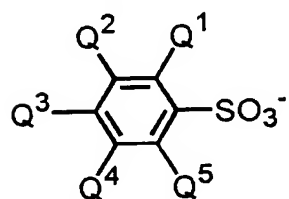


【0035】



【0036】

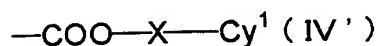
本発明における酸発生剤のアニオン部は、 $Z^-$ が下式（I V）で示される。



（I V）

（式中、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$ 及び $Q^5$ は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～16個の分岐していてもよいアルキル基、炭素数1～16個の分岐していてもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数6～12個のアリール基、炭素数7～1

2 のアラルキル基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、ニトロ基又は下式 (I V') で示される基を表す。



式中、X は、アルキレン基、又はチオエーテル結合もしくはエーテル結合を含んでいても良いアルキレン基を表し、 $\text{Cy}^1$  は、炭素数 3 ～ 2 0 個の脂環式炭化水素基を表す。)

炭素数 1 ～ 1 6 の分岐していてもよいアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 1 6 の分岐していてもよいアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、イソペンチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭素数 6 ～ 1 2 個のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

炭素数 7 ～ 1 2 のアラルキル基としては、ベンジル基、クロロベンジル基、メトキシベンジル基などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

また、式 (I V') で示される基が、式 (I V) において、複数存在する場合は、それらは互いに異なっても同一でもよい。

【 0 0 3 8 】

X としては、次のようなものが挙げられる。

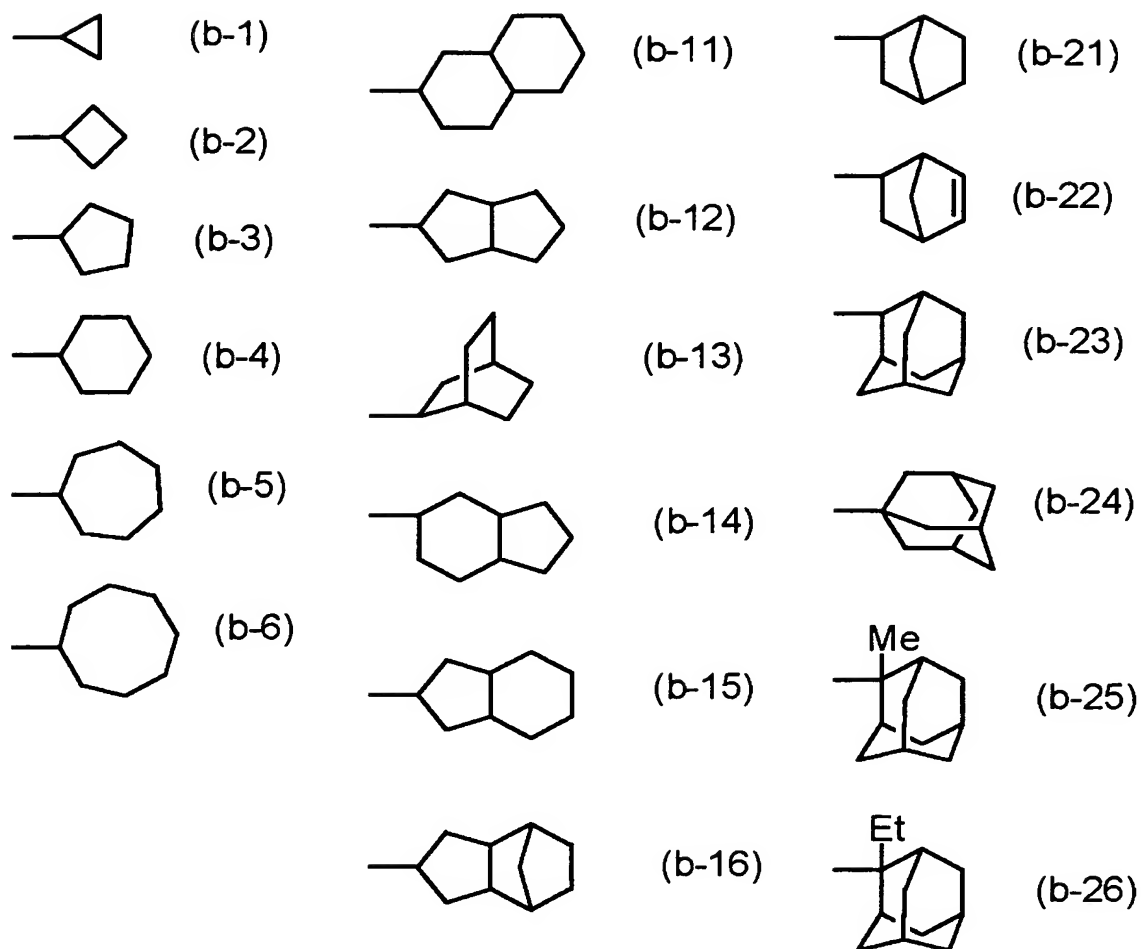


- $\text{—CH}_2\text{—}$  (a -1)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -2)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -3)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -4)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -5)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -6)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -7)
- $\text{—CH}_2\text{—O—}$  (a -8).
- $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$  (a -9)
- $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -10)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -11)
- $\text{—CH}_2\text{—S—}$  (a -12)
- $\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—}$  (a -13)
- $\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -14)
- $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—S—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$  (a -15)

上記式において、好ましくは (a -1) ~ (a -7) のアルキレン基が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

C y <sup>1</sup> としては、次のようなものが挙げられる。

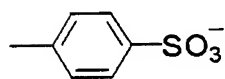
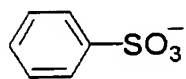
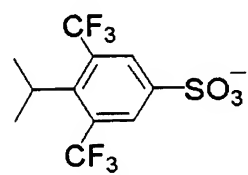
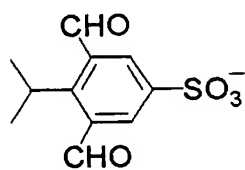
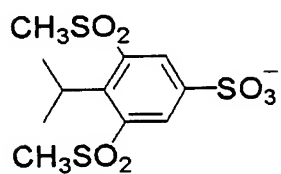
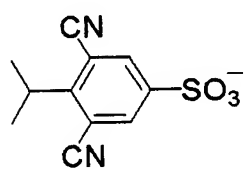
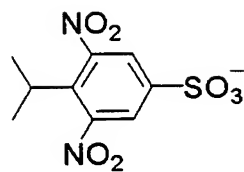
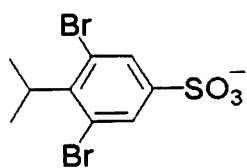
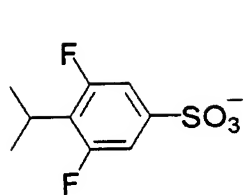


上記式において、好ましくはシクロヘキシル基（b-4）、2-ノルボルナン基（b-21）、1-アダマンチル基（b-24）、2-アダマンチル基（b-23）が挙げられる。

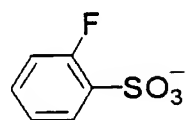
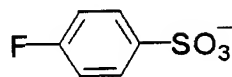
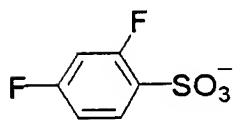
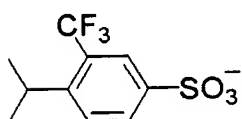
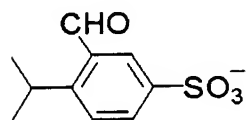
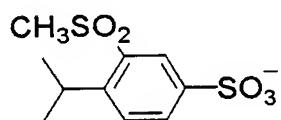
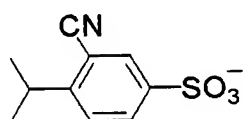
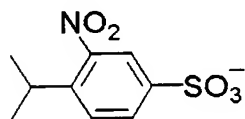
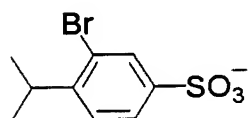
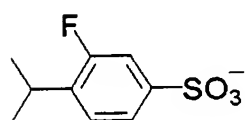
【0040】

また、式（IV）で表される塩において、アニオン部の具体的な例として次のようなイオンを挙げることができる。

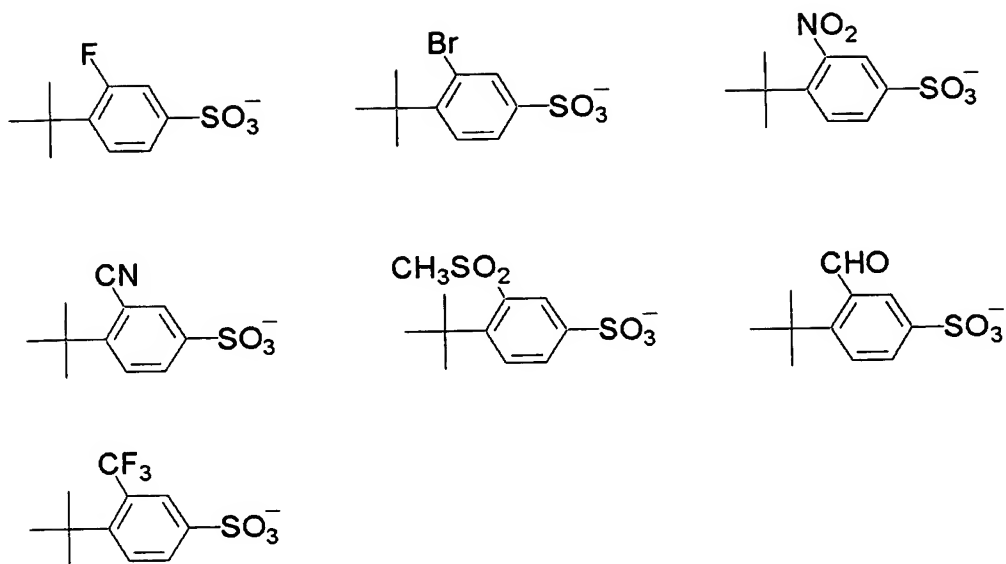
【 0 0 4 1 】



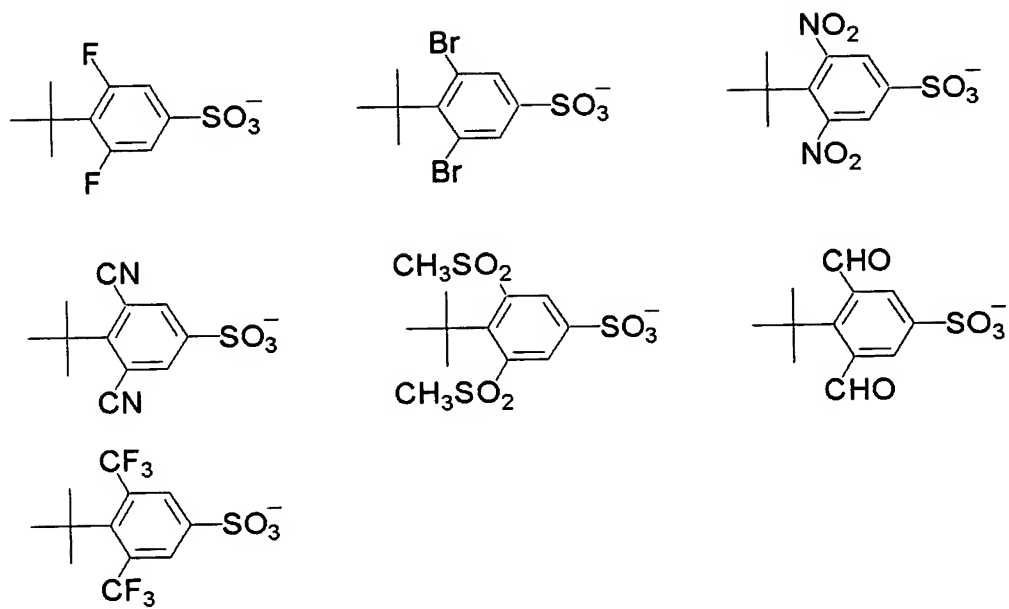
【 0 0 4 2 】



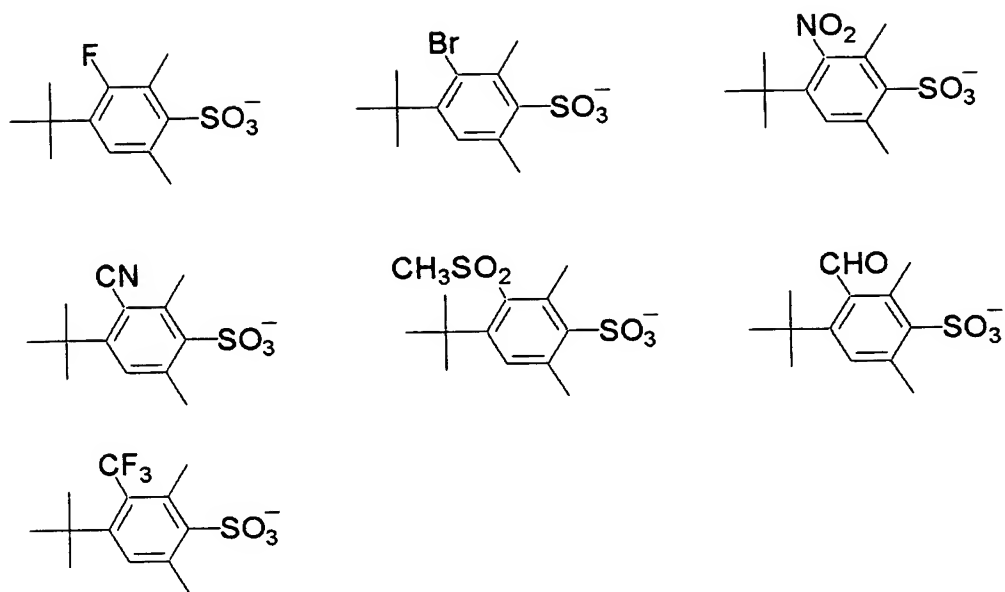
【0043】



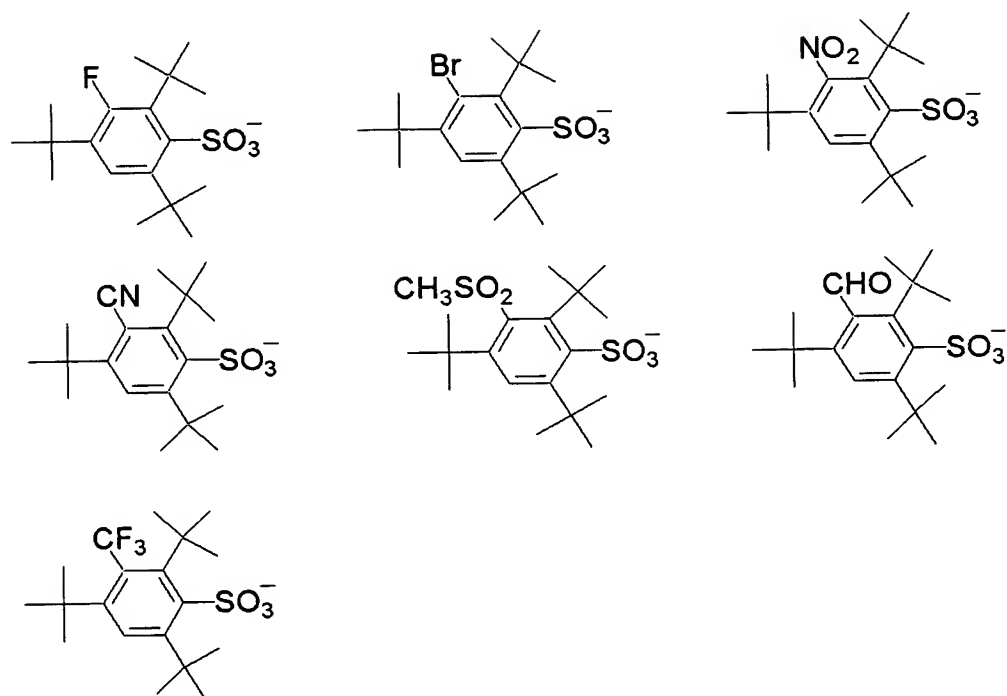
【0044】



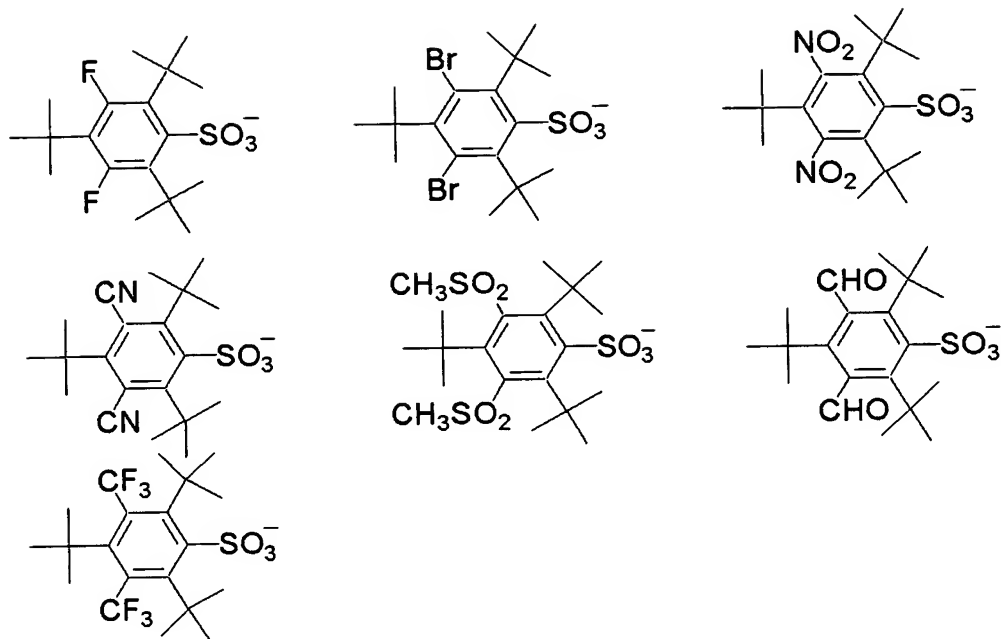
【 0 0 4 5 】



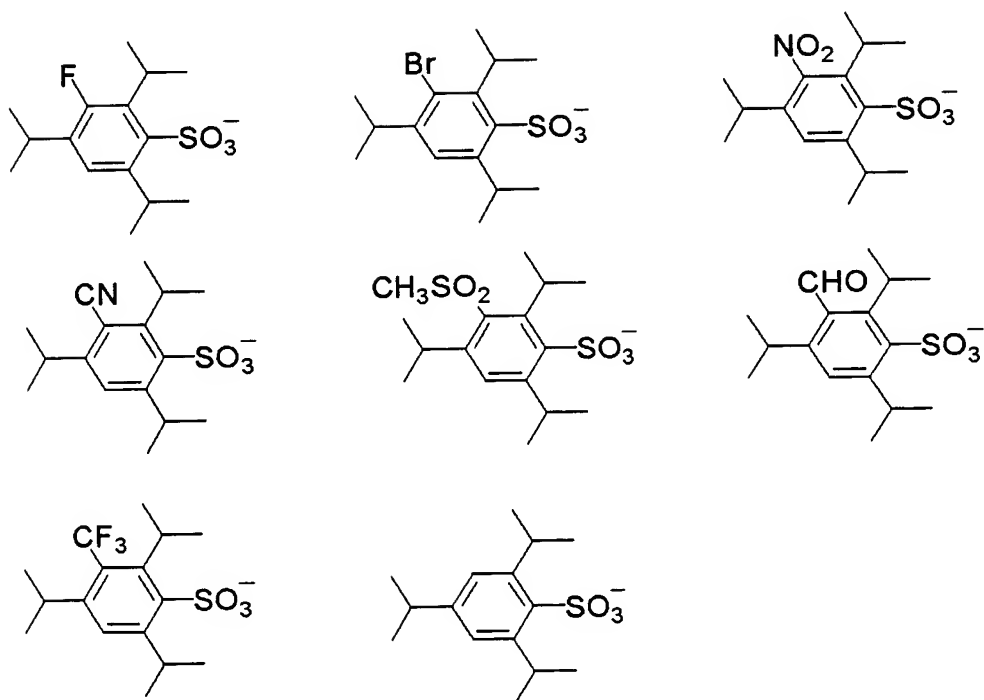
【 0 0 4 6 】



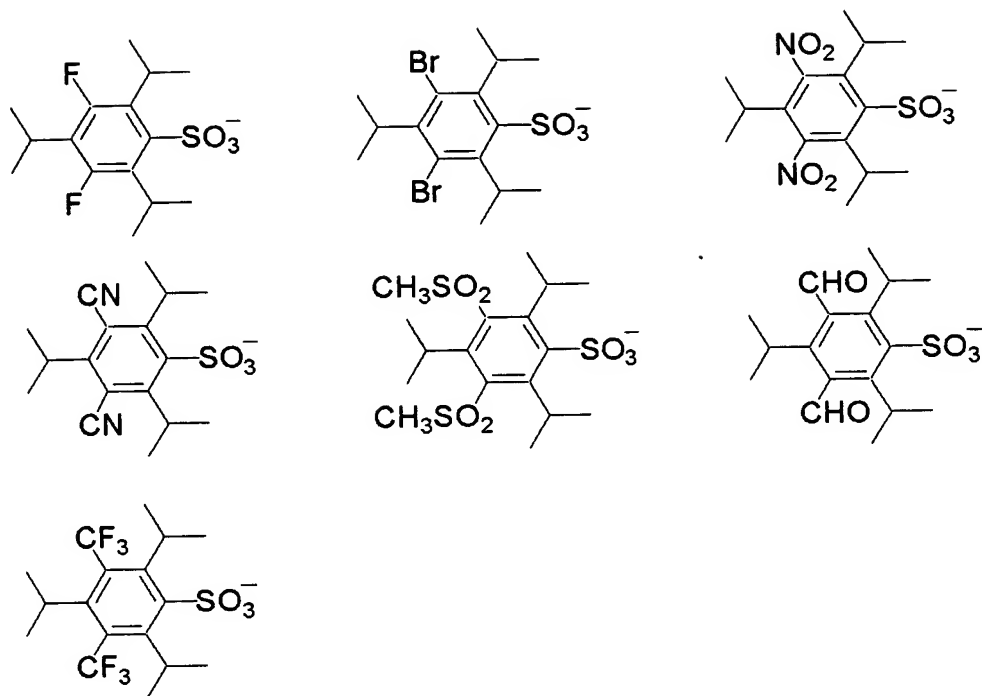
【0047】



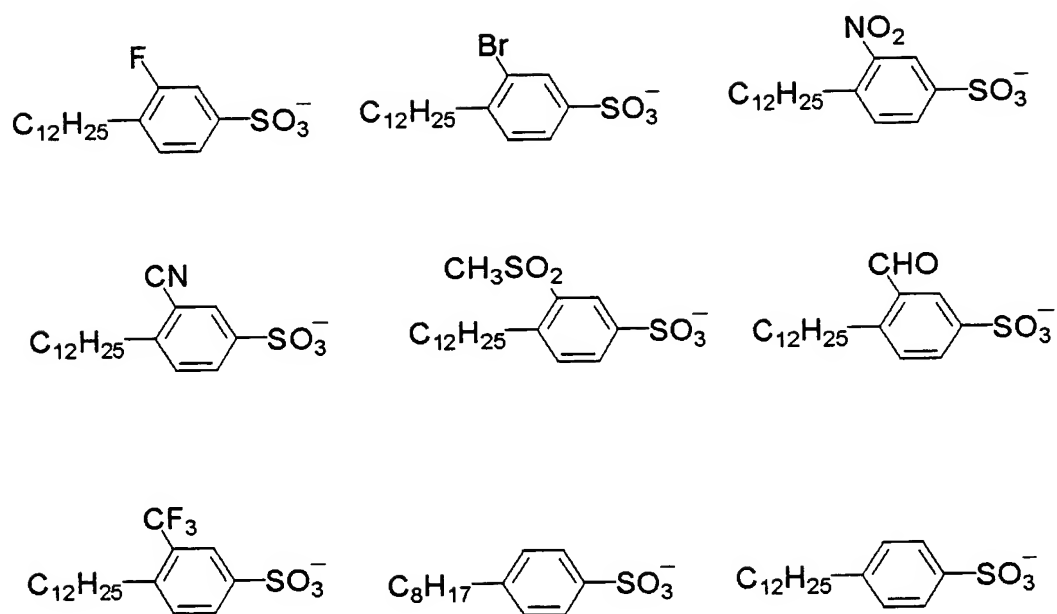
【0048】



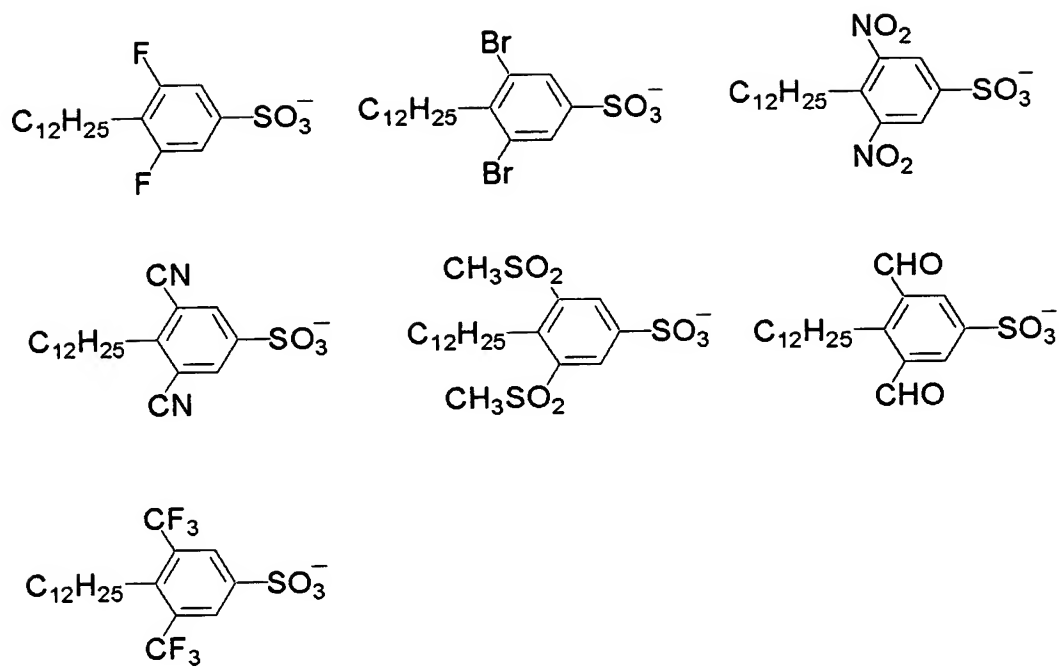
【0049】



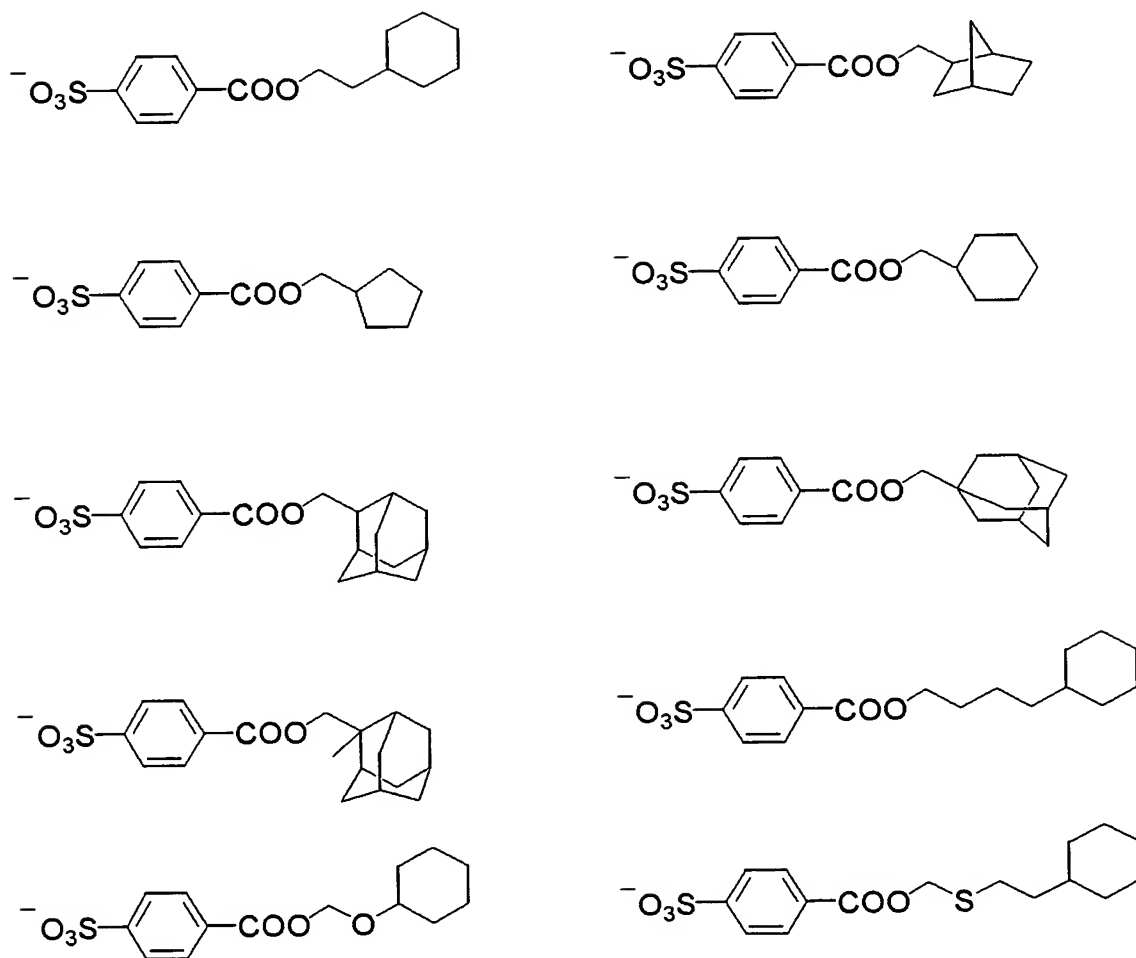
【0050】



【 0 0 5 1 】



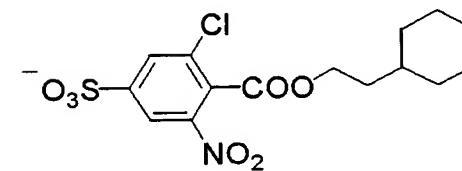
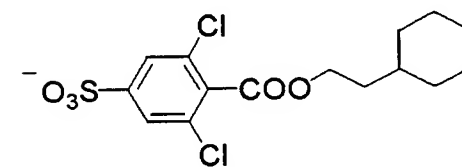
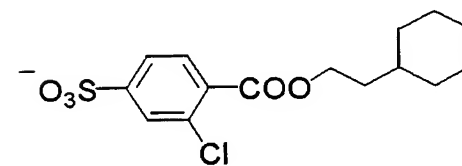
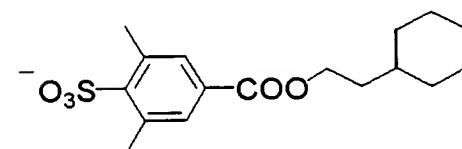
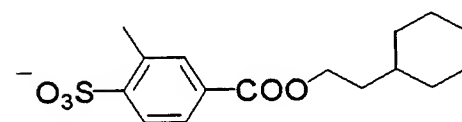
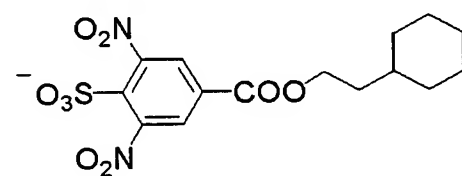
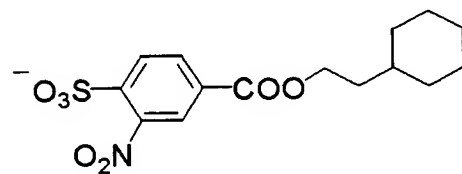
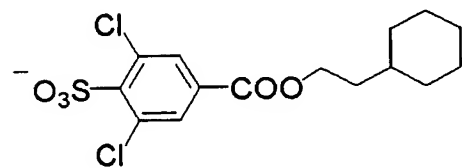
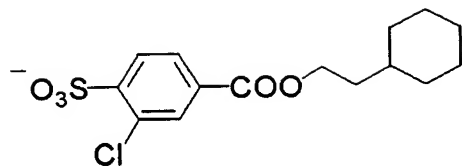
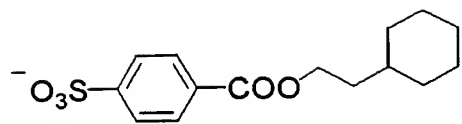
【 0 0 5 2 】



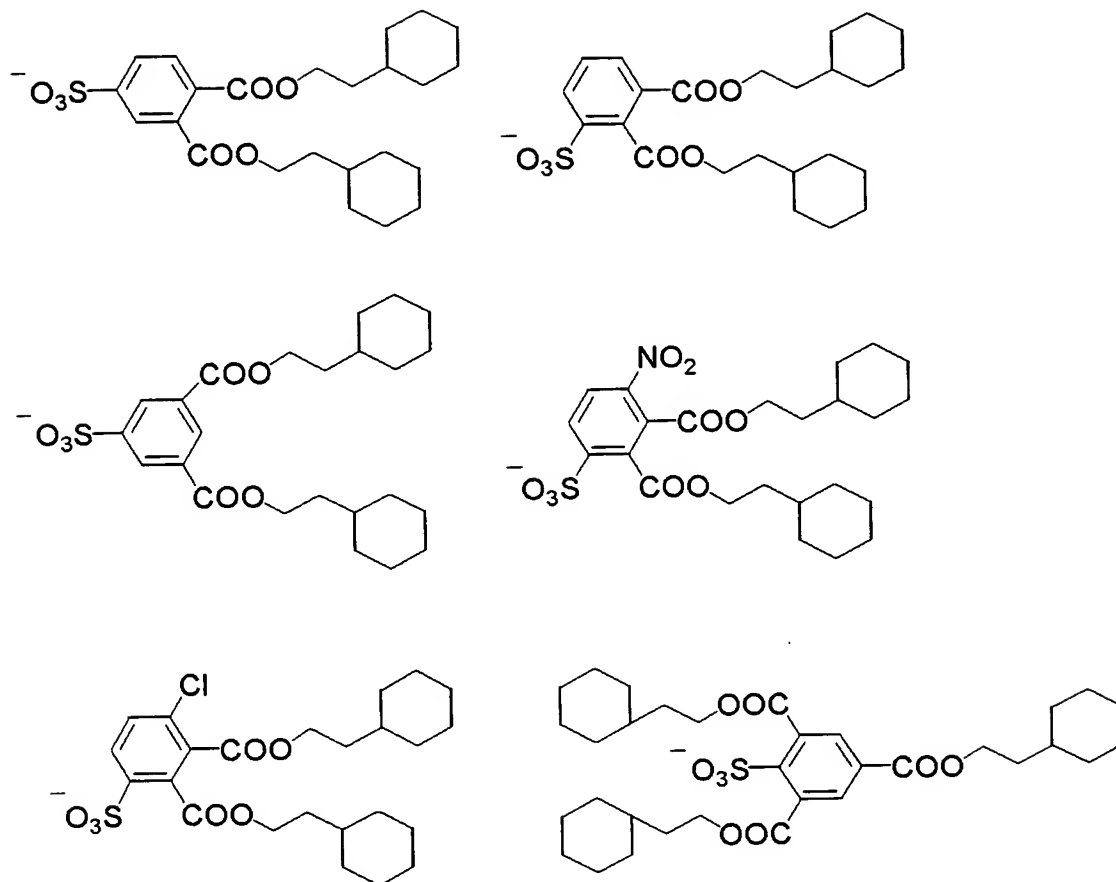




【0054】



【0055】



【0056】

また、酸発生剤のアニオン部 $\text{Z}^-$ は、ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物でもよい。具体的な例としては、次のようなイオンを挙げることができる。

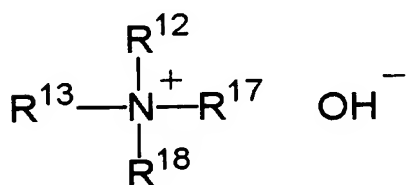
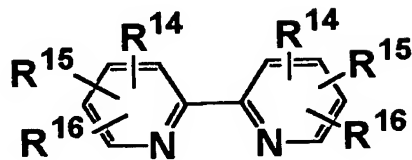
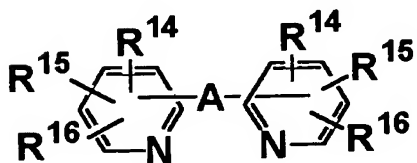
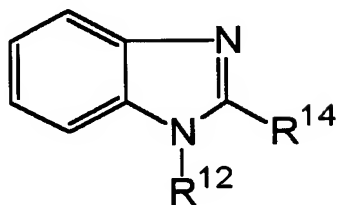
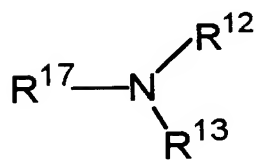
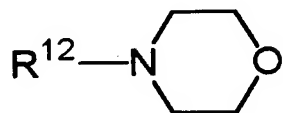
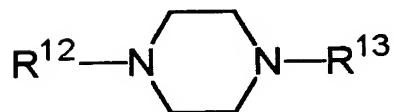
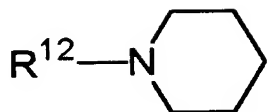
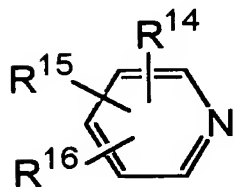
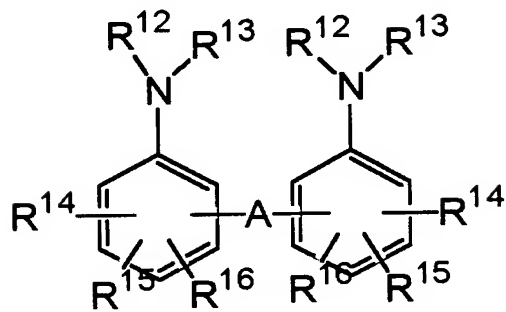
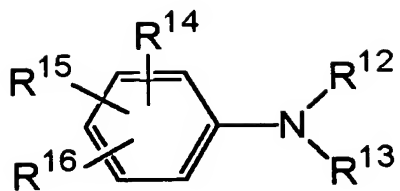
トリフルオロメタンスルホネート、  
 パーフルオロブタンスルホネート、  
 パーフルオロオクタンスルホネート、  
 ヘキサフルオロアンチモネート、  
 テトラフルオロボレート、  
 ヘキサフルオロホスフェートなど。

【0057】

また、本発明の化学増幅型ポジ型レジストにおいては、有機塩基化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性

能劣化を改良できる。このような含窒素塩基性有機化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるアミン類を挙げることができる。

[0058]



## 【0059】

式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

$R^{14}$ 、 $R^{15}$ 及び $R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

$R^{17}$ は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。

また、 $R^{12}$ ～ $R^{18}$ において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

## 【0060】

このような化合物として、具体的には、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-又は2-ナフチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミ

ノ-1, 2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアニリン、ピペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジブチルアミン、メチルジペンチルアミン、メチルジヘキシルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、メチルジヘプチルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メチルジデシルアミン、エチルジブチルアミン、エチルジペンチルアミン、エチルジヘキシルアミン、エチルジヘプチルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリスプロパノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、2, 6-イソプロピルアニリン、イミダゾール、ピリジン、4-メチルピリジン、4-メチルイミダゾール、ビピリジン、2, 2'-ジピリジルアミン、ジ-2-ピリジルケトン、1, 2-ジ(2-ピリジル)エタン、1, 2-ジ(4-ピリジル)エタン、1, 3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1, 2-ビス(2-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、1, 2-ビス(4-ピリジルオキシ)エタン、4, 4'-ジピリジルスルフィド、4, 4'-ジピリジルスルフィド、1, 2-ビス(4-ピリジル)エチレン、2, 2'-ジピコリルアミン、3, 3'-ジピコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-オクチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

【0061】

さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ピペリジ

ン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

#### 【0062】

本発明のレジスト組成物は、樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂を80～99.9重量%、酸発生剤を20～0.1重量%の範囲で含有することが好ましい。

本発明の組成物において、塩基性化合物を用いる場合は、該樹脂100重量部に対して、0.001～1重量部の範囲、さらには0.01～0.3重量部の範囲で含有することが好ましい。

本発明の組成物は、必要に応じて、増感剤、溶解抑止剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

#### 【0063】

本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0064】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロ



キシド（通称コリン）の水溶液が用いられることが多い。

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

#### 【 0 0 6 5 】

##### 【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

#### 【 0 0 6 6 】

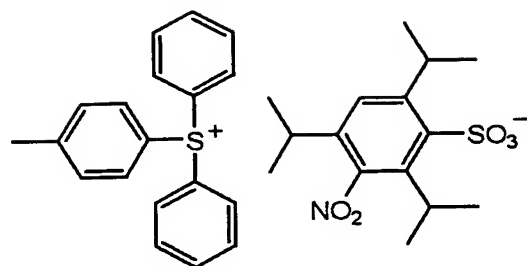
##### 酸発生剤合成例 1（酸発生剤B1の合成）

フラスコに 2, 4, 6-トリイソプロピル-3-ニトロベンゼンスルホン酸 20 部、アセトニトリル 80 部、アセトン 40 部を仕込み、室温で 16 時間攪拌した。ここへ酸化銀 7.46 部を加え 16 時間攪拌した。これをろ過し、濃縮することで 23.68 部の 2, 4, 6-トリイソプロピル 3-ニトロベンゼンスルホン酸銀を得た。

フラスコに 2, 4, 6-トリイソプロピル 3-ニトロベンゼンスルホン酸銀 20 部とメタノール 185.35 部を仕込み、ここへ p-トリルジフェニルスルホニウムヨードート 18.53 部とメタノール 185.35 部の混合溶液を滴下した。滴下後 16 時間攪拌し、濾過後濾液を濃縮した。ここへクロロホルム 300 部を加え、イオン交換水 75 部で 3 度洗浄した。その後濃縮し、攪拌後 t-ブチルメチルエーテルで晶析を行い、22.07 部の目的物を得た。

この化合物が次式で示される 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリイソプロピル 3-ニトロベンゼンスルホナートであることを、NMR（日本電子製“GX-270”）で確認した。

【0067】



【0068】

$^1\text{H-NMR}$  (ジメチルスルホキシド- $\text{d}_6$ 、内部標準物質テトラメチルシラン) :

$\delta$  (ppm)

1.10-1.19 (m, 18H); 2.44 (s, 3H); 2.46-2.56 (m, 1H) ; 4.61-4.71 (m, 1H) ; 4.972 (br, 1H); 7.32 (s, 1H); 7.59-7.62 (m, 2H) ; 7.74-7.88 (m, 12H)

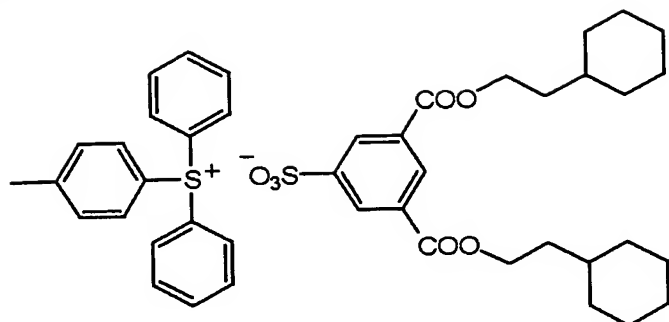
【0069】

#### 酸発生剤合成例2：酸発生剤B2の合成

フラスコに5-スルホイソフタル酸6部、シクロヘキサンエタノール50部を仕込み、 $135^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ で9時間攪拌した。冷却後、ジメチルスルホキシド50部、メタノール10部、ノルマルヘプタン200部を加え、攪拌・静置すると、二層に分離し、下層をさらにノルマルヘプタンで2度洗浄した。得られた溶液を濃縮し、ノルマルヘプタン、メタノールを除去した。得られた溶液に酸化銀を3.0部添加し、室温で16時間攪拌した。その後、ろ過し、ろ液を攪拌しながら、p-トリルジフェニルスルホニウム アイオダイド8.67部とメタノール86.7部の混合溶液を添加した。滴下後16時間攪拌し、ろ過後、ろ液に酢酸エチル200部を加え、イオン交換水100部で5回洗浄し、得られた有機層を濃縮した。ここへノルマルヘプタン200部を加え、リパルプ、デカント、濃縮の操作を2回繰り返し、さらにノルマルヘプタン200部を加え、リパルプ、ろ過によって淡黄色結晶を6.24部得た。

この化合物が次式で示される構造を有することを、NMR (日本電子製“GX-270”)、質量分析 (LCはHP製1100、MASSはHP製LC/MSD) で確認した。

【0070】



【0071】

$^1\text{H-NMR}$  (クロロホルム-d、内部標準物質テトラメチルシラン):  $\delta$  (ppm)  
 0.94-1.00 (m, 4H); 1.14-1.26 (m, 6H); 1.41-1.44 (m, 2H); 1.62-1.76 (m, 14H); 2.44 (s, 3H); 4.32-4.34 (t, 4H); 7.46-7.47 (m, 2H); 7.65-7.77 (m, 12H); 8.61 (s, 1H); 8.77 (d, 2H)

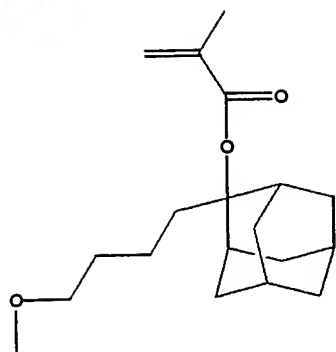
MS (ESI (+) Spectrum): M+ 277.2

MS (ESI (-) Spectrum): M- 465.2

【0072】

#### 樹脂合成例1：樹脂A1の合成

下式(VIII)のモノマーを9.18g、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルネンラクトンを3.33g、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを4.73g仕込み(モル比 50:25:25)、全モノマーの2.5重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気下で80℃に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して3モル%添加し、85℃で約5時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を3回行って、分子量が約5498、分散が1.79の共重合体を11.3g(収率65.6%)得た。これを樹脂A1とする。



(VIII)

【 0 0 7 3 】

## 樹脂合成例 2 : 樹脂 A 2 の合成

式 (VIII) のモノマーを 10.0 g、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルネンラク톤を 7.25 g 仕込み (モル比 50 : 50)、全モノマーの 2.5 重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気下で 80℃ に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して 3 モル % 添加し、85℃ で約 5 時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を 3 回行って、分子量が約 18875、分散が 2.02 の共重合体を 11.5 g (収率 66.7%) 得た。これを樹脂 A 2 とする。

【 0 0 7 4 】

## 樹脂合成例 3 : 樹脂 A 3 の合成

式 (VIII) のモノマーを 9.18 g、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルを 2.22 g、5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルネンラク톤を 12.48 g 仕込み (モル比 30 : 10 : 60)、全モノマーの 2.5 重量倍のメチルイソブチルケトンを加えた後、窒素雰囲気下で 80℃ に昇温した。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して 3 モル % 添加し、85℃ で約 5 時間加熱した。その後、反応液を大量のメタノールに注いで沈殿させる操作を 3 回行って、分子量が約 7259、分散が 1.77 の共重合体を 21.4 g (収率 89.6%) 得た。これを樹脂 A 3 とする。

【 0 0 7 5 】

## 樹脂合成例 4 : 樹脂 A 4 の合成

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルネンラクトンおよび  $\alpha$ -メタクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを 2 : 1 : 1 のモル比 (11.1 g : 5.0 g : 3.8 g) で混合し、1, 4-ジオキサン 50 g を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを 0.30 g 加え、85℃ に昇温し、5 時間攪拌を続けた。その後、大量の n-ヘプタンに注ぎこむことで晶析する操作を 3 回繰り返すことで精製したところ分子量 9100、分散 1.72 の共重合体を得た。これを樹脂 A4 とする。

#### 【0076】

##### 樹脂合成例 5 : 樹脂 A5 の合成

メタクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトンをモル比 1 : 1 (12.42 g : 11.11 g) を仕込み、1, 4-ジオキサン 47 g を加え溶液とした。そこに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの 3 モル% 加えた後、80℃ に昇温して 6 時間攪拌を続けた。その後、反応マスを大量のメタノールに注ぎ結晶化する操作を 3 回繰り返し、樹脂を精製したところ分子量 9637 の共重合体 15.8 g (収率 67.1%) を得た。これを樹脂 A5 とする。

#### 【0077】

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径 0.2  $\mu$ m のフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

#### 【0078】

##### <酸発生剤>

B1 : 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 2, 4, 6-トリイソプロピル 3-ニトロベンゼンスルホナート 0.22 部

B2 : 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム 3, 5-ビス (2-シクロヘキシルエトキシカルボニル) ベンゼンスルホナート 0.27 部

B3 : p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート 0.2 部

# <樹脂>

種類は、表1に記載：10部

# <クエンチャー>

2、6-ジイソプロピルアニリン 0.0075部

# <溶剤>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 33.25部

2-ヘプタノン 33.25部

$\gamma$ -ブチロラクトン 3.5部

【0079】

シリコンウェハーにBrewer社製の有機反射防止膜用組成物である“AR C-29A-8”を塗布して215℃、60秒の条件でバークすることによって厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させ、次いでこの上に、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が表1、表2では、0.30μm、表3、表4では、0.39μmとなるようにスピコートした。

レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、表1、表3の「PB」の欄に示す温度で60秒間プリバークした。こうしてレジスト膜を形成したそれぞれのウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、表1、表2では、NA=0.55、表3、表4では、NA=0.55 2/3 Annular〕用いて、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後は、ホットプレート上にて表1、表3の「PEB」の欄に示す温度で60秒間ポストエクスポージャーバークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

有機反射防止膜基板上のもので現像後のブライトフィールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、その結果を表2に示した。なお、ここでいうブライトフィールドパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮光層）が形成されたレチクルを介した露光及び現像によって得られるパターンである。したがって、露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその

外側に外枠相当のレジスト層が残る。

## 【0080】

実効感度：

表2：0.13  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

表4：0.18  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1：1となる露光量で表示した。

解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

## 【0081】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	P B	P E B
実施例 1	A1/10部	B1/0.22部	C1/0.0075部	130℃	125℃
実施例 2	A1/10部	B2/0.27部	C1/0.0075部	100℃	110℃
実施例 3	A2/10部	B2/0.27部	C1/0.0075部	130℃	120℃
比較例 1	A5/10部	B2/0.27部	C1/0.0075部	140℃	120℃

## 【0082】

【表2】

例 No.	実効感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	3 6	0.12
実施例 2	4 8	0.12
実施例 3	4 5	0.12
比較例 1	7 8	0.12

【 0 0 8 3 】

【表 3】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	P B	P E B
実施例 4	A1/10部	B3/0.20部	C1/0.0075部	130℃	110℃
実施例 5	A2/10部	B3/0.20部	C1/0.0075部	130℃	110℃
実施例 6	A3/10部	B3/0.20部	C1/0.0075部	130℃	100℃
比較例 2	A4/10部	B3/0.20部	C1/0.0075部	130℃	130℃

【 0 0 8 4 】

【表 4】

例 No.	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例 4	1 7	0.16
実施例 5	1 3	0.16
実施例 6	2 6	0.16
比較例 2	2 0	0.16

【 0 0 8 5 】

## 【発明の効果】

本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物は、改善された感度を与え、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、A r FやK r Fなどのエキシマレーザーリソグラフィに適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

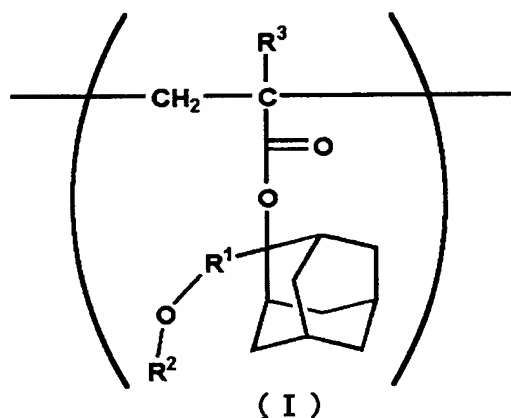


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Ar F や Kr F などのエキシマレーザーリソグラフィに適した、解像度などの各種のレジスト性能が良好であるとともに、特に改善された感度を与える化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 下式 (I) で示される重合単位を有し、それ自身はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、並びに酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、互いに独立に、炭素数1～4の分岐していてもよいアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表す。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社